

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-301713

(43)Date of publication of application : 05.12.1989

(51)Int.Cl.

C08G 65/28

(21)Application number : 01-031693 (71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.1989 (72)Inventor : HIRASAWA YOJI
MIZUTANI KEITA

(30)Priority

Priority number : 63 29754 Priority date : 09.02.1988 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF POLYETHER POLYOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject high-purity polymer with a narrow molecular-weight distribution, by reacting a polyhydroxy compound of solid state at ambient temperatures with an alkylene oxide in the presence of a catalyst and purifying the resultant prepolymer and subsequently reacting the purified material with an alkylene oxide without using a solvent in the presence of a specified catalyst.

CONSTITUTION: A polyhydroxy compound (e.g. pentaerythritol) of solid state at ambient temperatures is reacted with an alkylene oxide (e.g. propylene oxide) in the presence of a catalyst to prepare a liquid prepolymer and the liquid prepolymer is purified. An alkali metal alkolate (e.g. potassium t-butoxide) or alkaline metal is subsequently added and dissolved into the purified prepolymer as a catalyst and an alkylene oxide is then added thereto followed by a reaction of the mixture without using a solvent at $\leq 100^{\circ}\text{C}$, thus obtaining the objective polymer with a high molecular weight.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-301713

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)12月5日

C 08 G 65/28

NQP

6944-4J

審査請求 未請求 請求項の数 17 (全8頁)

⑭ 発明の名称 ポリエーテルポリオール製の法

⑮ 特 願 平1-31693

⑯ 出 願 平1(1989)2月9日

優先権主張 ⑰ 昭63(1988)2月9日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭63-29754

⑳ 発 明 者 平 沢 洋 治 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内㉑ 発 明 者 水 谷 啓 太 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内

㉒ 出 願 人 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 青 山 蓑 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエーテルポリオール製の法

2. 特許請求の範囲

1. 室温で固体であるポリヒドロキシ化合物を触媒の存在下にアルキレンオキシドと反応して液状のプレポリマーを形成する第1工程と、該プレポリマーを更に触媒の存在下にアルキレンオキシドと反応し高分子量化する第2工程からなるポリエーテルポリオール製の法において、形成された液状プレポリマーを精製した後、溶媒の不存在下に触媒としてアルカリ金属アルコレートまたはアルカリ金属を加えて溶解し、次いでアルキレンオキシドを添加し100℃以下で反応することを特徴とする高分子量ポリエーテルポリオール製の法。

2. 室温で固体であるポリヒドロキシ化合物がスクロース、ペンタエリスリトールまたはD-ソルビトールである請求項1記載のポリエーテルポリオール製の法。

3. アルキレンオキシドがプロピレンオキシドで

ある請求項1記載のポリエーテルポリオール製の法。

4. アルカリ金属アルコレートがトブチンシドカリウムである請求項1記載のポリエーテルポリオール製の法。

5. 100℃以下の反応がオートクレーブ中で実施される請求項1記載の方法。

6. 請求項1記載の方法で得られたポリエーテルポリオール。

7. 常温で固体のポリヒドロキシ化合物とアルカリ金属アルコレートとを水溶性有機溶剤中で反応し、生成した低分子量のアルコールを蒸留により取り除いた後、アルキレンオキシドと100℃以下で反応することを特徴とする高分子量ポリエーテルポリオール製の法。

8. ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール、スクロースまたはソルビトールである請求項7記載の製法。

9. アルカリ金属アルコレートがカリウムトブチンシド、カリウムメトキシドまたはカリウムエ

トキシドである請求項7記載の製法。

10. 水溶性有機溶剤がN-メチルピロリドンである請求項7記載の製法。

11. アルキレンオキシドがプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドである請求項7記載の製法。

12. 常温で液体の低分子量ポリエーテルポリオールとアルカリ金属アルコレートまたはアルカリ金属とを水溶性有機溶剤または無溶剤下で反応し、必要により生成した低分子量アルコールを蒸留に除去した後、アルキレンオキシドと反応することとを特徴とする高分子量ポリエーテルポリオールの製法。

13. 常温で液体の低分子量ポリエーテルポリオールが常温で固体のポリヒドロキシ化合物1モルとアルキレンオキシド3モル以上との反応により得られる分子量500以上のポリエーテルポリオールである請求項12記載の製法。

14. アルカリ金属アルコレートがカリウムトキシド、カリウムメトキシドまたはカリウムエ

トキシドである請求項12記載の製法。

15. アルカリ金属がカリウムである請求項12記載の製法。

16. 水溶性有機溶剤がN-メチルピロリドンである請求項12記載の製法。

17. アルキレンオキシドがプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドである請求項12記載の製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な高分子量ポリエーテルポリオールの製法に関する。

(従来技術)

高分子量ポリエーテルポリオールはポリヒドロキシ化合物を出発物質として、これにアルキレンオキシドを付加することにより形成され、種々の用途に利用されている。これらの中で、3官能以上を有するポリヒドロキシ化合物を出発物質とする高分子量ポリエーテルポリオールは3次元的な反応に関与し得るヒドロキシル基を有しており、

-3-

さらに有用である。しかしながら、この高分子量ポリエーテルポリオールの製造は簡単な反応機構にもかかわらず、高純度でかつ分子量分布の狭い高分子量ポリエーテルポリオールを得ることはかなり難しい。これは製造の種々の段階でもちこまれる不純物あるいは主反応以外の副反応が起こって、あらたな開始剤化合物等が発生するからである。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は高純度でかつ分子量分布の狭い高分子量ポリエーテルポリオールを得ることを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は上記目的を達成するために検討の結果、本発明を成すに至った。

即ち、本発明は室温で固体であるポリヒドロキシ化合物を触媒の存在下にアルキレンオキシドと反応して液状のプレポリマーを形成する第1工程と、該プレポリマーを更に触媒の存在下にアルキレンオキシドと反応し高分子量化する第2工程か

-5-

-4-

らなるポリエーテルポリオールの製法において、形成された液状プレポリマーを精製した後、触媒の不存在下に触媒としてアルカリ金属アルコレートまたはアルカリ金属を加えて溶解し、次いでアルキレンオキシドを添加し100℃以下で反応することとを特徴とする高分子量ポリエーテルポリオールの製法(以下、第1製法)を提供する。

また、本発明は常温で固体のポリヒドロキシ化合物とアルカリ金属アルコレートとを水溶性有機溶剤中で反応し、生成した低分子量のアルコールを蒸留により取り除いた後、アルキレンオキシドと100℃以下で反応することとを特徴とする高分子量ポリエーテルポリオールの製法(以下、第2製法)を提供する。

更に、本発明は常温で液体の低分子量ポリエーテルポリオールとアルカリ金属アルコレートまたはアルカリ金属とを水溶性有機溶剤または無溶剤下で反応し、必要により生成した低分子量アルコールを蒸留に除去した後、アルキレンオキシドと反応することとを特徴とする高分子量ポリエーテ

-102-

-6-

ルポリオールの製法(以下、第3製法)を提供する
以下製法別に説明する。

第1製法

本発明の第1工程においては、種々の如何なる方法を用いても良いが、第1工程で得られるプレポリマーは具体的には液状のものであり、好ましくは分子量4000以下が好ましい。分子量が4000を超えると不純物が多くなりその不純物の除去が困難となる。

本発明においては、この液状のプレポリマーを精製して、純度の高いプレポリマーにする。精製は種々の方法が用いられる。例えば、蒸留、濾過、抽出等の方法が好んで用いられる。真空下に蒸留する真空蒸留は種々の副反応物や原料から持ち込まれた微量の不純物をも除くことができ、極めて好適である。沈殿物がある場合は濾過が好適である。この精製の方法は第1工程に如何なる方法を用いるかにより種々の方法が組合わされる。従ってこの方法は当業者に周知の技術である。

本発明においては上述のように精製された液状

のプレポリマーを溶媒の不存在下に触媒としてアルカリ金属アルコレートまたはアルカリ金属を加えて溶解し、次いでアルキレンオキシドを添加して100℃以下の温度で反応する。使用し得るアルカリ金属はナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられるが、好ましくはカリウムである。アルカリ金属アルコレートは上記アルカリ金属とアルコール(例えばエタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、sec-ブタノール、t-ブタノール等)との反応により得られるものであり、最も好ましくはカリウムターシャリーブトキシドである。

本発明の方法においては先ず液状ポリマー中に上記触媒を溶解する。溶解は150℃以下、通常120℃前後の温度で行なわれる。触媒の使用量はプレポリマーに対し、1モル%以上、好ましくは4~20モル%である。溶解は通常オートクレーブ中に行なわれても良い。触媒がアルカリ金属アルコレートの場合はプレポリマーと反応して少量の低分子量アルコールが生成するが、この低分

-7-

子量アルコールは不純物の原因となるので蒸留等の方法により除去するのが好ましい。触媒がアルカリ金属の場合水素ガスが発生し、系外に排出できるので、精製等の必要はない。

使用し得るアルキレンオキシドの例としてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が挙げられる。アルキレンオキシドは連続的に滴下しても良く、また一括して仕込んでよい。アルキレンオキシドの付加反応は100℃以下の温度で行なわれる。反応は通常オートクレーブ中に行なわれる。100℃を超えると、生成物の純度が低下する。

本発明においてはアルキレンオキシドは好ましくは連続滴下される。一括して滴下してもよいが、連続滴下した場合には高分子量化が容易となり反応速度の低下も見られない。

本発明の第1工程においては如何なる方法を用いて液状プレポリマーを用いても良いが、好ましくはポリヒドロキシ化合物を親水性有機溶媒中で触媒の存在下に反応する。ポリヒドロキシ化合物

-8-

は具体的にはトリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、D-ソルビトール、マンニトール、ジペンタエリスリトール、マルチトール、スクロース、ラクトース、トリペンタエリスリトール等が例示される。親水性有機溶媒の例としてはN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン等が例示される。使用し得る触媒は上記第2工程に使用し得るアルカリ金属またはアルカリ金属アルコレートであっても良いが、従来この種のプレポリマー化に用いられる種々の触媒、例えばトリエチレンジアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、N,N'-ジメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、N,N'-ジメチル-シクロヘキシルアミン、1,5-ジメチル-ヘキシルアミン等のアミン系触媒、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の水酸化物等を用いても良い。触媒の使用量はポリヒドロキシ化合物の1モルに対し1モル%以上、好ましくは4~20モル%で

-9-

-103-

-10-

ある。第1工程の反応温度は一般的に制限はなく、50〜150℃の範囲、好ましくは70〜100℃の範囲である。第1工程中において溶媒として少量の水が存在しても良いが、水の存在は副反応生成物であるグリコールの生成を促し、好ましくない。

本発明においては液状プレポリマーを精製することにより、第2工程で使用される触媒の失活が防げ、高分子量化が可能になる。また、第2工程において無溶剤下で反応を行うため高分子量化が更に容易となり、反応速度の低下が防止できる。また第2工程において使用する触媒は無溶剤下であること等と関連して活性が長時間持続し、反応速度の低下が見られない。

第2製法および第3製法

第2および第3製法は上記第1製法と同じであるので、その違いを述べる。

第3製法で用いる常温で液体の低分子量ポリエーテルポリオールは第1製法の液状プレポリマーを包含する。低分子量ポリオールは特に常温で固

-11-

第3製法では液状のポリエーテルポリオールを無溶剤または水溶性有機溶剤の存在化金属Kと直接反応させる。副生する水素は容易に系外にとり除かれる。またはアルカリ金属アルコレートに触媒として用い、無溶剤または水溶性有機溶剤の存在化に反応し、副生した低分子アルコールを蒸留により除去して開始剤塩を合成する。

合成した化合物とアルキレンオキシドとの反応は、活性性を阻害する低分子置換化合物が存在しないため、高分子量ポリオールが得られる。

常温で固体であるポリヒドロキシ化合物とアルカリ金属アルコレートとの反応により生成する低分子量アルコールあるいは低分子量ポリエーテルポリオールとアルカリ金属またはそのアルコレートとの反応により生成する低分子量アルコールは系中にキシレン、トルエン等を少量加えて還流しながら、蒸留することにより、容易に除去される。

アルキレンオキシドとの反応は100度以下で実施する。低温で反応により、反応の活性性は低下するが、反応の活性を阻害する低分子置換化合物

体のポリヒドロキシ化合物1モルとアルキレンオキシド3モル以上との反応で合成される分子量500以上、好ましくは500〜4,000のものが好適である。

従来より、ポリヒドロキシ化合物、触媒および溶剤の存在化にアルキレンオキシドと反応することが行なわれている。この方法における最も大きな問題点は、副生物がそのまま反応系に残り、得られるポリオールの分子量分布が大きくなること、かつ触媒の活性性が低下して高分子量化しにくいことである。本発明の第2製法では、ポリヒドロキシ化合物(固体)、触媒を水溶性有機溶剤に溶解、反応させて副生物の低分子アルコールを蒸留により除去してポリヒドロキシ化合物塩(開始剤塩)を合成する。(従来の方法では、アルカリ金属水酸化物を触媒として用いているため水溶性有機溶剤に溶解しにくく、従って開始剤塩の合成ができない。)合成した開始剤塩とアルキレンオキシドとの反応は、活性性を阻害する低分子置換化合物が存在しないため、高分子量ポリオールが得られる。

-12-

(アルコールや水素)が存在しないため、比較的容易に分子量分布に狭い高分子量ポリオールが達成される。反応はオートクレーブで加圧下に行うことが必要である。常圧下での反応は反応速度が遅い。反応は、窒素で完全に置換する必要がある。酸素が存在すると酸化反応を起こして、鎖分解し、高分子量になりにくくなる。

本発明の方法によれば、触媒がその本来の機能を十分に果たすことができ、しかも副反応の因子が取り除かれ、あるいは無くなり、分子量分布の狭い高分子量のポリエーテルポリオールを高純度で得られる。

(実施例)

本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明する。本発明はこれら実施例に限定されるものと解してはならない。

実施例1

プレポリマーの合成

5gのオートクレーブ中にN-メチルピロリドン1000gおよびヒートキシドカリウム18g

-13-

-104-

-14-

1gを加えて室温で攪拌した。次いでスクロース342gを加え、窒素置換を行なって攪拌しながら昇温した。約100℃で溶解した。次に高压注入定量ポンプを用いてプロピレンオキシド800mlを約2時間にわたって滴下した。反応温度は90~95℃に保たれた。滴下終了後更に反応を完結するために1時間加温した。得られた液体は赤褐色状の透明な液体であった。

次にこのポリマー溶液をオイルバス上で120℃で真空蒸留(2mmHg)を行なったところ、濁りが生じた。濾過を行なって濁りを取り除いたところ、透明な黄褐色状のオイルであった。

このオイルを分析したところ分子量 $M_n=980$ 、 $M_w/M_n=1.05$ 、 $[C=C]=0.10$ モル%/モルof[OH]であった。

ポリエーテルポリオール合成

得られたプレポリマー500gを取り、t-ブトキシドカリウム9.0gを加えて加熱溶解した。次に精製したトルエン250mlを加えて約110℃で蒸留した。蒸留によりトルエン及び触媒から生成

したt-BuOHを除去した。約90℃に冷却した後、プロピレンオキシド3400mlを約10時間にわたって滴下した。滴下終了後反応を完結するために更に1時間加温した。反応終了後イオン交換樹脂等を通して触媒を除去し、真空蒸留を行なって黄色の油状ポリマーを得た。このポリマーの特性は以下の通りであった：

$M_n=6200$ ； $M_w/M_n=1.37$ ； $[C=C]=4.7$ モル%/モルof[OH]

実施例2

プレポリマーの合成

実施例1に応じてスクロース342gの代わりにペンタエリスリトール136gを使用する以外は実施例1と同様に合成した。得られたプレポリマーの特性は以下の通りであった：

$M_n=770$ ； $M_w/M_n=1.04$ ； $[C=C]=0.05$ モル%/モルof[OH]

ポリエーテルポリオール合成

上記プレポリマー400gにt-ブトキシドカリウム7.0gを加えて溶解した。次に精製したトル

-15-

エン200mlを加えて約110℃で蒸留した。蒸留によりトルエン及び触媒から生成したt-ブタノールを除去した。約90℃に冷却した後、プロピレンオキシド4500mlを約17時間にわたって滴下した。滴下終了後実施例1と同様に反応、精製を行なって、黄色の油状ポリマーを得た。ポリマーの特性は以下の通りであった：

$M_n=7200$ ； $M_w/M_n=1.53$ ； $[C=C]=10.3$ モル%/モルof[OH]

実施例3

プレポリマーの合成

スクロース342gの代わりにD-ソルビトール182gを使用する以外は実施例1と同様にプレポリマーを合成した。得られたプレポリマーの特性の以下の通りであった：

$M_n=820$ ； $M_w/M_n=1.06$ ； $[C=C]=0.07$ モル%/モルof[OH]

ポリエーテルポリオール合成

上記プレポリマー400gにt-ブトキシドカリウム7.5gを加えて加熱溶解した。次に精製した

-16-

トルエン200mlを加えて約110℃で蒸留した。蒸留によりトルエン及び触媒から生成したt-BuOHを除去した。約90℃に冷却した後、プロピレンオキシド4500mlを約8時間にわたって滴下した。滴下終了後実施例1と同様に反応、精製を行なって黄色の油状のポリマーを得た。ポリマーの特性は以下の通りであった：

$M_n=7300$ ； $M_w/M_n=1.47$ ； $[C=C]=7.5$ モル%/モルof[OH]

実施例4

実施例1のポリエーテルポリオール合成においてt-ブトキシドカリウム9.0gに代えて金属カリウム3.1gを用いる及びトルエンを加えて蒸留する工程を除く以外は実施例1と同様にポリエーテルポリオールを合成した。得られたポリマーの特性は以下の通りであった：

$M_n=6500$ ； $M_w/M_n=1.35$ ； $[C=C]=4.5$ モル%/モルof[OH]

実施例5

実施例2のポリエーテルポリオール合成にお

-17-

-105-

-18-

いてtertブトキシドカリウム7.0gに代えて金属カリウム2.3gを用いる及びトルエンを加えて蒸留する工程を除く以外は実施例2と同様にポリエーテルポリオールを得た。得られたポリマーの特性は以下の通りであった:

$M_n = 7400$; $M_w/M_n = 1.50$; $C=C = 10.0$ モル% / モル of $[OH]$

実施例6

上記実施例3においてtertブトキシドカリウムの代わりに金属カリウム2.4gを用いる及びトルエンを加えて蒸留する工程を除く以外は実施例3と同様に実験を行なった。得られたポリマーの特性は以下の通りであった:

$M_n = 7500$; $M_w/M_n = 1.45$; $C=C = 6.5$ モル% / モル of $[OH]$

比較例1

100のオートクレーブ中にN-メチルピロリドン1000ml、KOH9gおよびペンタエリスリトール135gを加えて、窒素置換を行なった後、攪拌しながら約100℃に昇温して溶解した。

-19-

物を攪拌器、温度計、冷却コイルを備えたオートクレーブ容器に移した後、酸化プロピレン3500gを加えて、窒素で十分に置換を行なった。攪拌しながら、ゆっくりと約90℃まで昇温し、約22時間加熱、反応を行った。反応後得られたポリマー溶液を精製して、黄色の油状ポリマーを得た。ポリマーの特性は次の通りであった。

$M_n = 6665$, $M_w/M_n = 1.04$

不飽和基 = 3.65×10^{-3} mol/g

実施例8

実施例1と同様に、2リットルの丸底フラスコに、4.48gのカリウムtertブトキシド、360gのペンタエリスリトールベースのプレポリマー($M_n = 1800$, $M_w/M_n = 1.13$)および400mlのN-メチルピロリドン仕込み、窒素下、攪拌しながら約100℃まで昇温した。反応混合物は、透明な深赤色を呈した。混合溶液は、さらに120℃まで昇温し約2時間加熱した。加熱後約70~80℃に冷却し、8mmHgの減圧下で蒸留を行なった。副生物のtertブタノールが捕集

-21-

温度を約90℃に冷却した後、高圧注入装置ポンプを用いてプロピレンオキシド7600mlを約15時間にわたって滴下した。滴下終了後反応を完結させるために更に1時間加熱した。反応終了後、イオン交換樹脂を通して触媒を除去し、真空蒸留を行なって黄色の油状のポリマーを得た。ポリマーの特性は以下の通りであった:

$M_n = 5200$; $M_w/M_n = 1.46$; $[C=C] = 9.7$ モル% / モル of $[OH]$

実施例7

攪拌器、コンデンサー、温度計を備えた2リットルの丸底フラスコに、11.2gのカリウムtertブトキシド、68gのペンタエリスリトールおよび500mlのN-メチルピロリドン仕込み、窒素下、攪拌しながら約100℃まで昇温した。反応混合物は、透明な深赤色を呈した。混合溶液は、さらに120℃まで昇温し、約2時間加熱した。加熱後約70~80℃に冷却し、8mmHgの減圧下で蒸留を行なった。副生物のtertブタノールが捕集された。室温に冷却後、得られた反応

-20-

混合物を室温に冷却後、得られた反応物を実施例1と同様に攪拌器、温度計、冷却コイルを備えた5リットルのオートクレーブ容器に移した後、酸化プロピレン1400gを加えて、窒素で十分に置換を行なった。攪拌しながら、ゆっくりと昇温し、90±5℃で約15時間加熱、反応を行なった。反応後得られたポリマー溶液を精製して、黄色の油状ポリマーを得た。ポリマーの特性は次の通りであった。

$M_n = 7630$, $M_w/M_n = 1.04$

不飽和基 = 4.15×10^{-3} mol/g

実施例9

実施例1と同様に、2リットルの丸底フラスコに、3.50gのカリウムメトキシド、532gのペンタエリスリトールベースのプレポリマー($M_n = 2665$, $M_w/M_n = 1.15$)仕込み、窒素下、攪拌しながら約120℃まで昇温し約2時間加熱した。反応混合物は、褐色状で透明となった。加熱後、約70~80℃に冷却し、8mmHgの減圧下で蒸留を行なった。副生物のメタノールが捕

-22-

集された。室温に冷却後、得られた反応物を実施例 1 と同様に攪拌器、温度計、冷却コイルを備えた 5 リットルのオートクレーブ容器に移した後、酸化プロピレン 1400g を加えて、窒素で十分に置換した。攪拌しながら、ゆっくりと昇温し、 $90 \pm 5^\circ\text{C}$ で、約 18 時間加熱、反応を行なった。反応後得られたポリマー溶液を精製して、黄色の油状ポリマーを得た。ポリマーの特性は次の通りであった。

$$M_n = 8520, M_w/M_n = 1.05$$

$$\text{不飽和基} = 4.50 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$$

実施例 10

実施例 1 と同様に、2 リットルの丸底フラスコに、5.60g のカリウム tert-ブトキシド、85.6g のスクロスおよび 400ml の N-メチルピロリドン仕込み、窒素下、攪拌しながら約 100℃ まで昇温した。反応混合物は、透明な深赤色を呈した。混合溶液は、さらに 120℃ まで昇温し約 2 時間加熱した。加熱後約 70~80℃ に冷却し、8 mmHg の減圧下で蒸留を行なった。副生

-23-

しながら、ゆっくりと昇温し、 $90 \pm 5^\circ\text{C}$ で約 13 時間加熱、反応を行なった。反応後得られたポリマー溶液を精製して黄色の油状ポリマーを得た。ポリマーの特性は次の通りであった。

$$M_n = 7500, M_w/M_n = 1.05$$

$$\text{不飽和基} = 4.01 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$$

比較例 2

攪拌器、温度計および冷却コイルを備えた 5 リットルのオートクレーブ容器に、68g のペンタエリスリトール、5.6g の水酸化カリウムおよび溶剤として、N-メチルピロリドン 500ml を加えて、窒素で十分に置換を行なった後、攪拌しながら約 120℃ に昇温して、加熱溶解した。溶液は、深赤色透明を呈した。室温に冷却後、酸化プロピレン 3600g を加えて、窒素置換後、 $90 \pm 5^\circ\text{C}$ で、約 50 時間加熱、反応を行なった。反応後得られたポリマー溶液を精製し、黄色の油状ポリマーを得た。ポリマーの特性は次の通りであった

$$M_n = 5062, M_w/M_n = 1.43$$

$$\text{不飽和基} = 8.76 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$$

-25-

物の tert-ブタノールが捕集された。室温に冷却後、得られた反応物を、実施例 1 と同様に攪拌器、温度計、冷却コイルを備えた 5 リットルのオートクレーブ容器に移した後、1500g の酸化プロピレンを加えて、窒素で十分に置換を行なった。攪拌しながら、ゆっくりと昇温し $90 \pm 5^\circ\text{C}$ で約 12 時間加熱、反応を行なった。反応後得られたポリマー溶液を精製して、黄色の油状ポリマーを得た。ポリマーの特性は次の通りであった。

$$M_n = 5342, M_w/M_n = 1.19$$

$$\text{不飽和基} = 3.17 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$$

実施例 11

攪拌器、温度計、冷却コイルを備えたオートクレーブ容器に、360g のペンタエリスリトールベースのプレポリマー ($M_n = 1800g, M_w/M_n = 1.13$)、および金属カリウム 3.12g を加えて十分に窒素置換を行なった。攪拌しながら、約 120℃ まで昇温し、約 2 時間加熱、反応を行なった。室温に冷却してから、酸化プロピレン 1800g を加えて、窒素で十分に置換した。攪拌

-24-

比較例 3

攪拌器、温度計および冷却コイルを備えた 5 リットルのオートクレーブ容器に、68g のペンタエリスリトール、5.6g の水酸化カリウムおよび溶剤として、N-メチルピロリドン 500ml を加えて、窒素で十分に置換を行なった後、攪拌しながら約 120℃ に昇温して、加熱溶解した。溶液は、深赤色透明を呈した。室温に冷却後、酸化プロピレン 2800g を加えて、窒素置換後、 $90 \pm 5^\circ\text{C}$ で、約 20 時間加熱、反応を行なった。反応後得られたポリマー溶液を精製し、黄色の油状ポリマーを得た。ポリマーの特性は次の通りであった。

$$M_n = 4061, M_w/M_n = 1.27$$

$$\text{不飽和基} = 3.15 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$$

比較例 4

攪拌器、温度計、および冷却コイルを備えた 5 リットルのオートクレーブ容器に、85.6g のスクロス、2.33g の水酸化カリウムおよび溶剤として、N-メチルピロリドン 400ml を加えて、窒素で十分に置換を行なった後、攪拌しながら約

-25-

130℃に昇温した。溶液は暗赤色のスラリーを呈した。室温に冷却後、酸化プロピレン1500gを加えて、窒素置換後、90±5℃で、約20時間加熱、反応を行なった。反応後、室温に冷却したところ大きな塊が生じていた。

比較例 5

攪拌器、温度計およびコンデンサーを備えた2リットルの丸底フラスコに、68gのペンタエリスリトール、5.6gの水酸化カリウムおよび溶剤として、N-メチルピロリドン500mlを加えて、窒素で十分に置換を行なった後、攪拌しながら約130℃に昇温して、加熱溶解した。溶液は、深赤色透明を呈した。滴下ロートより、酸化プロピレン2500gを窒素下、8時間に渡って滴下した。反応は、135±5℃で行なった。反応後、得られたポリマー溶液を精製し、黄色の油状ポリマーを得た。ポリマーの特性は次の通りであった。

$$M_n = 3528, M_w/M_n = 1.34$$

$$\text{不飽和基} = 6.66 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$$

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第3区分
【発行日】平成5年(1993)11月9日

【公開番号】特開平1-301713
【公開日】平成1年(1989)12月5日
【年通号数】公開特許公報1-3018
【出願番号】特願平1-31693
【国際特許分類第5版】
C08G 65/28 NQP 9167-4J

手続補正書

平成 4年12月22日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成01年 特許願 第031693号

2. 発明の名称

ポリエーテルポリオール製の法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本ペイント株式会社

4. 代理人

住所 〒540 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
ツイン21 WIDタワー内 電話(06)949-1261
FAX(06)949-0361

氏名 弁護士(6214) 青 山 健

5. 補正命令の日付

自 発(審査請求と同時に)

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄
および発明の詳細な説明の欄



7. 補正の内容

(1)明細書の特許請求の範囲の欄を別紙の通り訂正する。

(2)明細書第6頁第4行、「またはアルカリ金属」とあるを削除する。

(3)同第6頁第16行～第17行、「またはアルカリ金属」とあるを削除する。

(4)同第8頁第2行、「またはアルカリ金属」とあるを削除する。

(5)同第8頁第4行～第12行、「使用し得る・・・である。」とあるを「アルカリ金属アルコールはアルカリ金属とアルコール(例えばエタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、sec-ブタノール、t-ブタノール等)との反応により得られるものであり、最も好ましくはカリウムターシャリーブトキシドである。使用し得るアルカリ金属はナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられるが、好ましくはカリウムである。」と訂正する。

(6)同第9頁第2行～第4行、「触媒が・・・

必要はない。」とあるを削除する。

(7)同第10頁第9行～第10行、「アルカリ金属または」とあるを削除する。

(8)同第13頁第14行、「またはその」とあるを削除する。

(9)同第18頁第10行～第19頁第15行、「実施例4・・・[OH]」とあるを削除する。

(10)同第20頁第10行、「実施例7」とあるを「実施例4」と訂正する。

(11)同第21頁第10行、「実施例8」とあるを「実施例5」と訂正する。

(12)同第22頁第12行、「実施例9」とあるを「実施例6」と訂正する。

(13)同第23頁第12行、「実施例10」とあるを「実施例7」と訂正する。

(14)同第24頁第12行～第25頁第6行、「実施例11・・・mol/g」とあるを削除する。

以上

4. アルカリ金属アルコレートが α -ブトキシドカリウムである請求項1記載のポリエーテルポリオール₁の製法。

5. 100℃以下の反応がオートクレーブ中で実施される請求項1記載の方法。

6. 請求項1記載の方法で得られたポリエーテルポリオール₁。

7. 常温で固体のポリヒドロキシ化合物とアルカリ金属アルコレートとを水溶性有機溶剤中で反応し、生成した低分子量のアルコールを蒸留により取り除いた後、アルキレンオキシドと100℃以下で反応することを特徴とする高分子量ポリエーテルポリオール₁の製法。

8. ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール、スクロースまたはソルビトールである請求項7記載の製法。

9. アルカリ金属アルコレートがカリウム α -ブトキシド、カリウムメトキシドまたはカリウムエトキシドである請求項7記載の製法。

10. 水溶性有機溶剤がN-メチルピロリドンで

[別紙]

特許請求の範囲

1. 室温で固体であるポリヒドロキシ化合物を触媒の存在下にアルキレンオキシドと反応して液状のプレポリマーを形成する第1工程と、該プレポリマーを更に触媒の存在下にアルキレンオキシドと反応し高分子量化する第2工程からなるポリエーテルポリオール₁の製法において、形成された液状プレポリマーを精製した後、溶媒の不存在下に触媒としてアルカリ金属アルコレートを加えて溶解し、次いでアルキレンオキシドを添加し100℃以下で反応することを特徴とする高分子量ポリエーテルポリオール₁の製法。

2. 室温で固体であるポリヒドロキシ化合物がスクロース、ペンタエリスリトールまたはD-ソルビトールである請求項1記載のポリエーテルポリオール₁の製法。

3. アルキレンオキシドがプロピレンオキシドである請求項1記載のポリエーテルポリオール₁の製法。

ある請求項7記載の製法。

11. アルキレンオキシドがプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドである請求項7記載の製法。

12. 常温で液体の低分子量ポリエーテルポリオールとアルカリ金属アルコレートとを水溶性有機溶剤または無溶剤下で反応し、必要により生成した低分子量アルコールを蒸留に除去した後、アルキレンオキシドと反応することを特徴とする高分子量ポリエーテルポリオール₁の製法。

13. 常温で液体の低分子量ポリエーテルポリオールが常温で固体のポリヒドロキシ化合物1モルとアルキレンオキシド3モル以上との反応により得られる分子量500以上のポリエーテルポリオールである請求項12記載の製法。

14. アルカリ金属アルコレートがカリウム α -ブトキシド、カリウムメトキシドまたはカリウムエトキシドである請求項12記載の製法。

15. 水溶性有機溶剤がN-メチルピロリドンである請求項12記載の製法。

16. アルキレンオキシドがプロピレンオキシド
またはエチレンオキシドである請求項12記載の
製法。